Eine Synthese von 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der Hohen Philosophischen Fakultät
der Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Cemil Tahsin-Dikmen
aus Damaskus.

Würzburg
C. J. Becker Universitäts-Druckerei
1936.

Referent: **Geh. Regierungsrat Prof. Dr. O. Dimroth.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines lieben Vaters
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549802_0036

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Dozenten Dr. W. Bockemüller in der Zeit vom 24. Oktober 1934 bis 1. Oktober 1936 ausgeführt.

Nicht versäumen möchte ich es, Herrn Dr. Bockemüller für die tatkräftige Unterstützung und die vielen Anregungen während meiner Arbeit und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Dimroth bin ich für das meiner Arbeit erwiesene Interesse gleichfalls zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil:

Allgemeines über Hormonsynthesen 7
Anlagerung von Methylcyklopentenon an Dimethylbutadien . . 8
Kondensation von Acrylsäurechlorid mit Natrium-β-phenyl-malonester 9
1-Vinyltetral-ol-1 11
α-Tetralon 11
Grignardierung von Vinylbromid 12
Wasserabspaltung aus 1-Äthyl-tetral-ol-1 12
Wasserabspaltung aus α-(Tetral-ol-1)-Propionsäureester . . 13
Abbau des Silbersalzes der α-(Tetral-ol-1)-propionsäure . . 14
Anlagerung von Acetylen an das Na-Enolat des α-Tetralons . . 14
Reduktion des Acetylenderivates zum Vinylderivat . . . 16
Bildung des Diens 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin . . . 17
Über die Acetylenmagnesiumhalogenide 18

Experimenteller Teil:

Trimethyltetrahydroindanon 22
α-Tetralon 22
1-Äthyl-tetral-ol-1 23
α-(Tetral-ol-1)-propionsäureester 24
α-(3,4-Dihydronaphthyl-1)-propionsäureester 25
1-Acetylenyl-cyclohexan-ol-1 25
3-Phenyl-butin-ol-3 26
1-Acetylenyl-tetral-ol-1 27
3-Phenyl-buten-ol-3 28
1-Vinyl-tetral-ol-1 29
1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin 29
Hexahydrophenanthrendicarbonsäureanhydrid 30

Theoretischer Teil.

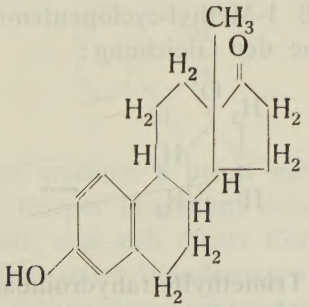
Die Chemie des Phenanthrens und seiner hydrierten Derivate hat dadurch besondere Bedeutung erlangt, daß sich nicht nur Sterine und Gallensäuren, sondern, wie die Untersuchungen der letzten Jahre ergeben haben, auch die Gruppen der Sexualhormone als Derivate des hydrierten Phenanthrens erwiesen haben.

Die Herstellung der Sexualhormone beruht entweder auf der Isolierung dieser Körper aus den Organen und Ausscheidungsprodukten des tierischen oder menschlichen Organismus, oder es gelingt, durch Abbau von Seitenketten von Sterinen diese Körper zu erhalten[1]).

Die Synthese der Sexualhormone oder deren Kohlenstoffgerüst aus kleineren Bausteinen ist bis jetzt noch nicht gelungen, wenn man davon absieht, daß gewisse körperfremde Substanzen auch ähnliche Wirkungen wie die Sexualhormone ausüben können[2]).

Es erschien in diesem Zusammenhang verlockend, eine Vorstellung experimentell zu prüfen, nach welcher es möglich sein kann, ein Sexualhormon, nämlich das Östron, aus kleineren Bruchstücken aufzubauen.

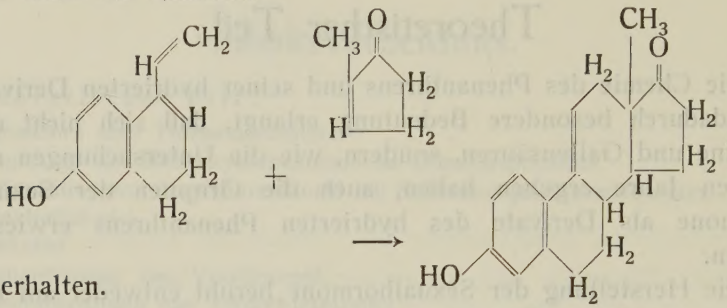
Wenn man die Konstitution des Östrons



[1]) L. Ruzicka, Helv. *17*, 1389, (1934).

[2]) L. F. Fieser, E. B. Herschberg, Am. Soc. *57*, 1851, (1935).

betrachtet, so scheint es möglich, einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper auf Grund einer Diensynthese aus 1-Vinyl-6-oxy-3,4-dihydronaphthalin und 1-Methyl-cyclopenten-on-5 nach der Reaktion

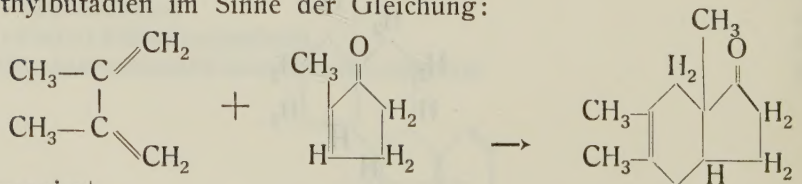


zu erhalten.

Wenn man vorläufig die Frage, ob sich das Methylcyclopentenon so an das Vinyldihydronaphthalinderivat anlagert, daß die seitenständige Methylgruppe des Methylcyclopentenons in dem Additionsprodukt an das Kohlenstoffatom 13 der Sterinnomenklatur geknüpft erscheint und weiterhin die Konfiguration des zu erwartenden Produktes außer Acht läßt, so ergibt sich als Ausgangspunkt dieser Arbeitsrichtung die Frage, ob einerseits Vinyldihydronaphthalin und seine Derivate darstellbar sind und ob anderseits diese Körper mit Methylcyclopentenon überhaupt eine Diensynthese eingehen.

Die letztere Frage wurde, da Methylcyclopentenon als Nebenprodukt der Holzverkohlung in genügender Menge zur Verfügung steht, zuerst geprüft.

Es zeigt sich, daß 1-Methyl-cyclopenten-on-5 mit 2,3-Dimethylbutadien im Sinne der Gleichung:



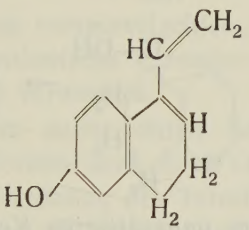
reagiert.

Das entstandene Trimethyltetrahydroindanon stellt ein fast farbloses Öl vom Siedepunkt 129°—130° bei 12 mm dar; sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigt den Schmelzpunkt 170°.

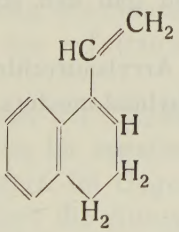
Die Anlagerung des Methylcyclopentenons an Dimethylbutadien verläuft, wie zu erwarten, viel träger als Reaktionen des gleichen Diens mit Maleinsäureanhydrid oder Acrolein. Zur Durchführung der Reaktion ist es nötig, das Methylcyclopentenon mit dem Dien im Einschlußrohr 15 Stunden auf 200° zu erhitzen.

Kondensation von Acrylsäurechlorid mit Natrium-β-Phenyläthylmalonester.

Zur Durchführung der obengenannten Hormonsynthese hätte die nächste Aufgabe darin bestanden, die noch unbekannte Komponente des Systems, 1-Vinyl-3,4-dihydro-6-oxynaphthalin:

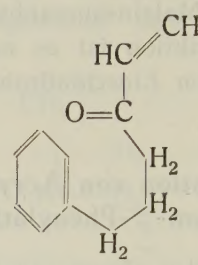


aufzubauen. Da dieser Körpertyp bis heute unbekannt ist, war es naheliegend, zunächst die Synthese eines etwas einfacher gebauten Körpers, nämlich des 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalins:

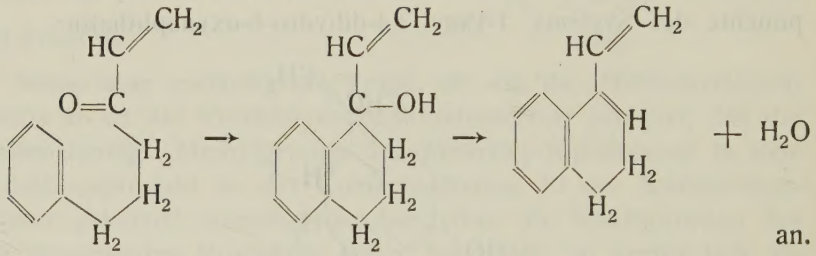


anzustreben, denn es erschien a priori nicht selbstverständlich, ob sich ein solcher Körper überhaupt darstellen läßt, nachdem damit zu rechnen war, daß sich dieser Körper spontan im Moment seines Entstehens unter Wanderung von Doppelbindungen und Wasserstoff in das isomere, energieärmere Äthylnaphthalin umlagern würde.

Der erste Versuch, zum 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin zu kommen, strebte die Kondensation des ungesättigten Ketons:



nach der Reaktionsfolge:

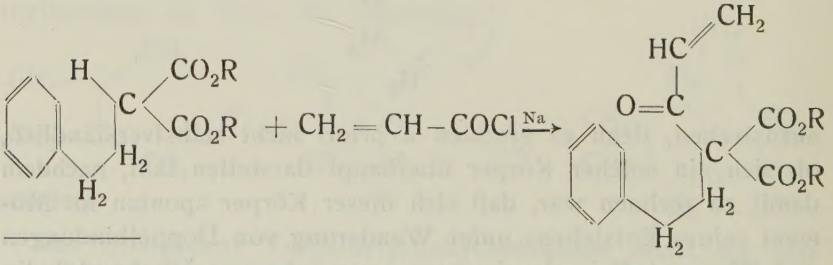


an.

Die Herstellung des ungesättigten Ketons wurde auf folgendem Wege versucht:

Das aus β-Phenyl-äthylalkohol mit Thionylchlorid in Dimethylanilin hergestellte β-Phenyl-äthylchlorid wurde mit Natriummalonester umgesetzt und gab den schon bekannten β-Phenyl-äthylmalonester[1]).

Die Einwirkung von Arcylsäurechlorid auf die Natriumverbindung des β-Phenyl-äthylmalonesters sollte die Verbindung:



[1]) G. Wolfsleben, A. *395*, 114, (1913); E. Fischer u. W. Schmitz, B. *39*, 2211, (1906).

geben, wobei erwartet wurde, daß die entsprechende freie Dicarbonsäure durch Einwirkung der Hitze ein Molekül CO_2 abspalten würde, worauf dann die resultierende Monocarbonsäure spontan, wie die freie Acetessigsäure das zweite Molekül CO_2, unter Bildung des ungesättigten Ketons, verlieren sollte.

Die Herstellung des ungesättigten Ketons scheiterte jedoch bereits daran, daß bei der Einwirkung von Acrylsäurechlorid auf das Natriumsalz des β-Phenyl-äthylmalonesters ein hochpolymeres Reaktionsprodukt entstand, aus welchem sich die erwartete Verbindung nicht herausarbeiten ließ.

1-Vinyl-tetral-ol-1.

Nachdem dieser Weg versperrt schien, wurde als Ausgangsprodukt für weitere synthetische Versuche das α-Ketotetrahydronaphthalin (α-Tetralon) verwendet.

Das α-Tetralon kann außer durch Selbstkondensation des γ-Phenyl-buttersäurechlorides auch durch Oxydation des Tetralins erhalten werden. Die Oxydation des Tetralins durch Chromsäure nach dem Verfahren von W. Treibs und H. Schmidt[1]) liefert kein reines Produkt; das auf diesem Wege erhaltene α-Tetralon ist gelbliches Öl, das nach einiger Zeit nachdunkelt.

Im Gegensatz dazu wird durch Oxydation des Tetralins mit Sauerstoff[2]) und Zersetzung des Natriumsalzes des entstandenen 1-Tetralylhydroperoxyds das α-Tetralon rein und in guter Ausbeute erhalten.

Die bekannten Verfahren der Oxydation des Tetralins durch Sauerstoff wurden nach der im experimentellen Teil beschriebenen Arbeitsweise abgeändert. Im Gegensatz zu der Angabe von Hock und Susemihl verläuft die Autoxydation des Tetralins im Licht der Quarzlampe auch beim Arbeiten in Glasgefäßen mit viel größerer Geschwindigkeit als ohne diese Hilfe.

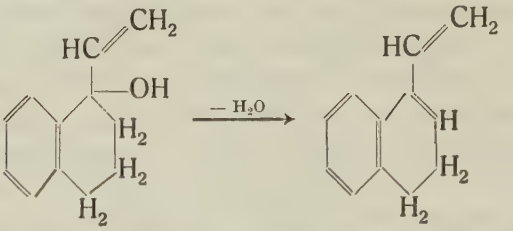
Für die Herstellung des 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalins aus

---

[1]) B. *61*, I, 462, (1928).

[2]) H. Hock u. W. Susemihl, B. *66*, 67, (1933); M. Hartman u. M. Seibert, Helv. *15*, 1390, (1932).

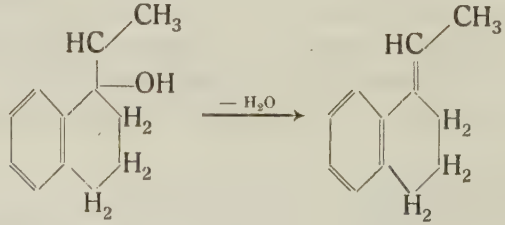
α-Tetralon erwies sich das 1-Vinyl-tetral-ol-1 als brauchbares Zwischenprodukt, aus dem nach der Reaktion:



durch Wasserabspaltung nach bekannten Methoden das Dien zu erhalten ist. Dem Versuch, das obengenannte Vinylcarbinol aus α-Tetralon und der Grignardverbindung des Vinylbromids zu erhalten, stellt sich leider die Tatsache entgegen, daß es nicht gelingt, Vinylbromid zu grignardieren. Wie schon bekannt[1]) ist, liefert Vinybromid bei der Reaktion mit Magnesium Acetylen und Äthylen, ein Ergebnis, das auch bei Anwendung von Dioxan als Lösungsmittel unverändert blieb. Auch der Versuch, Vinylbromid mit α-Tetralon nach der Barbier'schen Methode in Reaktion zu bringen, blieb bei Anwendung von aktiviertem Magnesium und anderen Metallen, sowie von anderen Lösungsmitteln ergebnislos.

1-Äthyl-tetral-ol-1.

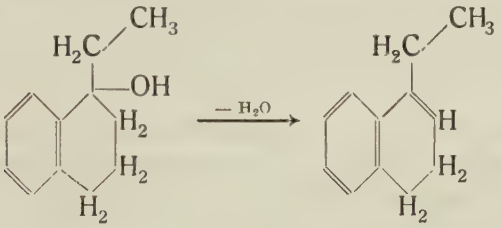
Die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf α-Tetralon lieferte 1-Äthyl-tetral-ol-1, ein fast farbloses Öl vom Siedepunkt 134°—136°/12 mm, das schon bei der Destillation im Vakuum Wasser abspaltete. Aus diesem Carbinol läßt sich entweder durch Einwirkung der Hitze oder durch Phosphorpentoxyd Wasser abspalten. Die Hoffnung, daß die Wasserabspaltung im Sinne der Formulierung:



[1]) W. Krestinsky, B. 55, 2770, (1922).

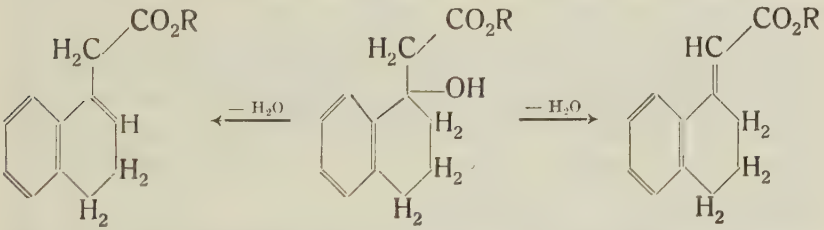
zum 1-Tetralylen-äthen führen würde (aus welchem über das Bromanlagerungsprodukt das gesuchte Dien wohl zu erhalten wäre), erfüllte sich nicht.

Die Wasserabspaltung verlief ausschließlich unter Bildung von 1-Äthyl-3,4-dihydronaphthalin, wie der Abbau der Verbindung mit Ozon zeigte:



α-⟨Tetral-ol-1⟩-propionsäureester.

Wie G. Schroeter[1]) gefunden hat, liefert das durch Reformatsky-Reaktion aus α-Tetralon und Bromessigester erhaltenen Carbinol bei der Wasserabspaltung die zwei strukturisomeren Carbonsäureester:

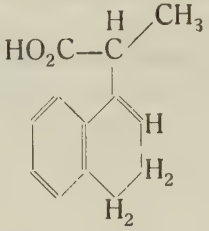


Die analog durchgeführte Kondensation des α-Tetralons mit α-Brompropionsäureester lieferte uns das homologe Propionsäurederivat, ein farbloses Öl vom Sdp. 126°—128°/0,05 mm. Bei der Wasserabspaltung, welche mit Phosphorpentoxyd bzw. Ameisensäure durchgeführt wurde, entstand ein ungesättigter Ester, welcher ebenfalls wieder die Doppelbildung im Ring trug. (Die Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure ergab weder Acetaldehyd noch α-Tetralon.)

---

[1]) B. *58*, 713, (1925).

Die Verseifung des Esters lieferte eine ungesättigte Carbonsäure vom Sdp. 113,5°:



Eine Verschiebung der Doppelbindung in Richtung zu Carboxylgruppe gelang nicht. Die Säure wurde bei längerem Kochen mit 50%iger Kalilauge unverändert wiedererhalten.

Auch die Einwirkung von Brom auf das Silbersalz der α-(Tetral-ol-1)-propionsäure, welche in anderen Fällen[1]) in erträglicher Ausbeute über das Carbonsäurehypobromit unter CO_2-Abspaltung das entsprechende Alkylbromid lieferte, versagte in diesem Falle; es entstanden nur sauere Produkte.

Anlagerung von Acetylen an das Na-enolat des a-Tetralons.

Es ist bekannt[2]), daß die Einwirkung von Acetylen auf das Natriumenolat des Acetons zum 3-Methyl-butin-ol-3 führt. In dieser Verbindung läßt sich durch geeignete Reduktionsverfahren die -C≡C-Gruppe zur Vinylgruppe reduzieren[3]) und das entstandene Vinylcarbinol gibt bei der Wasserabspaltung in bekannter Weise das Isopren[4]).

Es hat sich gezeigt, daß dieses Verfahren auch dann anwendbar ist, wenn es sich, wie im Falle des Acetophenons, um Ketone handelt, bei welchen die Carbonylgruppe einem Phenylrest benachbart ist.

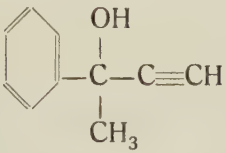
Der Grund, warum W. H. Carothers und D. D. Coffman[5]) bei der Durchführung dieser Reaktion das 3-Phenyl-butin-ol-3

---

[1]) W. Bockemüller u. F. W. Hoffmann, A. *519*, 165—192, (1935).
[2]) Bayer u. Co., D.R.P. 280226, Frdl. *12*, 51, (1914—16).
[3]) Bayer u. Co., D.R.P. 288271, Frdl. *12*, 58, (1914—16).
[4]) Kyriakides, Am. Soc. *36*, 999, (1914).
[5]) Am. Soc. *54*, 4071, (1932).

nur in 2%iger Ausbeute erhalten konnten, liegt darin, daß sowohl die Enolatbildung bei diesem fettaromatischen Keton träger verläuft als bei Aceton, und daß andererseits — was besonders wichtig ist —, die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetylens mit dem Enolat viel kleiner ist als beim Umsatz des Acetylens mit dem Enolat des Acetons.

Es hat sich gezeigt, (vgl. exper. Teil), daß bei genügend langer Einwirkung von Acetylen auf das in Dioxan gelöste Enolat des Acetophenons bei Zimmertemperatur das 3-Phenyl-butin-ol-3



leicht und in befriedigender Ausbeute zu erhalten ist.

In ähnlicher Weise ist auch das Natriumenolat des α-Tetralons in Dioxanlösung bei Zimmertemperatur mit Acetylen zur Umsetzung zu bringen. Während unter ähnlichen Bedingungen aus Acetophenon das Acetylenylcarbinol im Verlauf von 36 Stunden gebildet wird, ist zur Durchführung der gleichen Reaktion bei α-Tetralon ein 7-tägiges Schütteln notwendig. Diese Reaktionsdauer läßt sich wesentlich abkürzen, wenn man zur Enolatbildung an Stelle des üblichen Natriumamids Natriumacetylenid verwendet[1]).

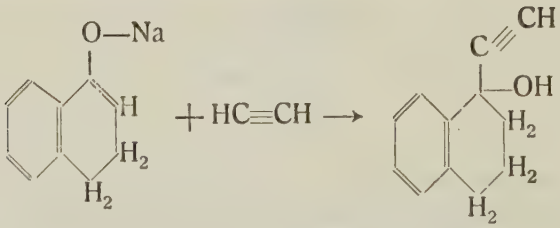
Das Natriumacetylenid reagiert analog dem Natriumamid und es bildete sich in erster Reaktionsphase Natriumenolat und freies Acetylen, welches gasförmig entwich.

Führt man diese Enolatbildung in einem verschraubbaren Stahlgefäß (Lösungsmittel Dioxan) durch, so hat man den Vorteil, hier auf ungefährliche Weise mit Acetylen unter Druck arbeiten zu können.

Naturgemäß läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Steigerung der Temperatur erhöhen, doch sind durch die Eigenschaften des Reaktionsproduktes Grenzen gesetzt. Während beim

[1]) Hess u. Munderloh, B. *51*, 381, (1918); Bayer u. Co., D. R. P. 285770, Frdl. *12*, 57, (1914—16).

Arbeiten in der Druckbombe bei 50° nach 40-stündiger Reaktionsdauer eine Ausbeute an reinem 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 von 51% erhalten werden konnte, verlief die gleiche Reaktion bei 80° im Verlauf von 24 Stunden unter Verharzung von einem Drittel des Materials, und bei 120° war alles in ein nicht destillierbares Harz übergegangen. Wie das Fehlen eines Überdruckes beim Öffnen in den beiden letzten Fällen zeigte, war hier das Acetylen wohl in Reaktion getreten und das Reaktionspradukt hatte sich weiter verändert. Die Reaktion:



verläuft bei 50° unter den geschilderten Bedingungen nicht vollständig. Da es sich als schwierig und verlustreich gezeigt hat, das 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 vom noch vorhandenen α-Tetralon durch Destillation im Vakuum zu trennen, wurde das destillierte Gemisch der beiden Körper mit essigsaurem Phenylhydrazin umgesetzt. Nach dem Abtrennen des überschüssigen Phenylhydrazins gelingt es leicht, das 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 durch Destillation im Hochvakuum vom Phenylhydrazon des α-Tetralons zu trennen.

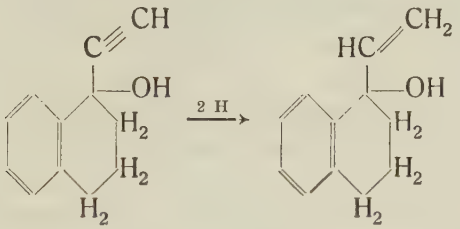
Das 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 wurde als ein blaßgelbes, sehr zähflüssiges Öl vom Sdp. 102°—104°/0,2 mm erhalten.

Reduktion des Acetylenderivares zum Vinylderivat.

Die bereits in dem Patent[1]) angegebene Reduktion von Acetylenylcarbinolen zu Vinylcarbinolen mit Hilfe von verkupfertem Zinkstaub erwies sich auch in diesem Fall als gut brauchbar. Das genannte Patent sieht die Anwendung von Wasser als Lösungsmittel vor, da das dort erwähnte Beispiel (3-Methyl-butin-

[1]) Bayer u. Co., D.R.P. 288271, Frdl. *12*, 58, (1914—16).

ol-3) in Wasser löslich ist. Da dies bei 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 nicht der Fall ist, wurde diese Vorschrift in der Weise abgeändert, daß 80%iger Äthylalkohol, welcher in der Siedehitze das 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 genügend löst, zur Anwendung kam.



Nach mehrstündigem Kochen der Komponenten ist die Reaktion beendet; das 1-Vinyl-tetral-ol-1 wurde in 79% Ausbeute erhalten. Sdp. 93°—95°/0,1 mm.

In gleicher Weise wurde 3-Phenyl-butin-ol-3 zu 3-Phenyl-buten-ol-3 reduziert. Letzteres ist ein farbloses Öl, welches sich ebenfalls ohne Zersetzung im Vakuum destillieren läßt. Sdp. 98°—101°/12 mm.

Bildung des Diens.

Beim Eintragen von 1-Vinyl-tetral-ol-1 in 90%ige Ameisensäure tritt unter Erwärmung Reaktion ein. Während in anderen Fällen[1]) die Ameisensäure ohne störende Nebenreaktionen aus Carbinolen unter Bildung von Olefinen Wasser abspaltet, bleibt hier die Reaktion nicht auf der Stufe des Diens stehen, sondern es bildet sich ein hochsiedendes, polymeres Produkt. Diese Polymerisation ließ sich weder durch Arbeiten in verdünnter Ameisensäure noch durch Zusatz von polymerisationsverhindernden Substanzen, wie Hydrochinon und Pyrogallol, unterdrücken.

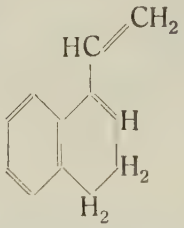
Dagegen gelang die Darstellung des Diens beim Umsatz des in absolutem Äther gelösten Carbinols mit Phosphorpentoxyd. Die Reaktion, welche bei Zimmertemperatur im Verlaufe von einer halben Stunde beendet ist, wurde bei Anwesenheit von Stabilisatoren (Hydrochinon, Pyrogallol) durchgeführt. Da

---

[1]) G. Schroeter, B. *58*, 713, (1925).

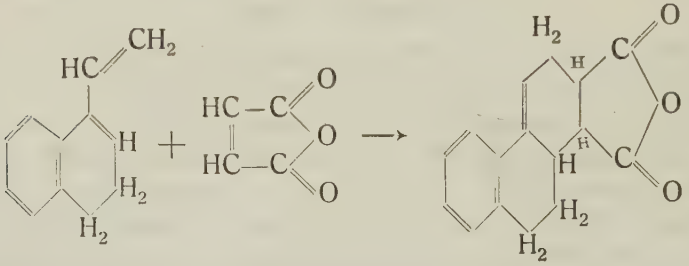
letztere einen höheren Siedepunkt haben als das Dien, werden sie vor der Destillation des Diens nicht abgetrennt; bei der Destillation bleiben sie mit einem polymeren Anteil im Rückstand.

Das 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin



wurde auf diesem Wege aus dem entsprechenden Carbinol in 57% Ausbeute erhalten. Es ist ein farbloses Öl vom Sdp. 62°—63° bei 0,1 mm, welches bei Zimmertemperatur mindestens mehrere Tage beständig ist.

Die Verbindung erwies sich dadurch als Dien, daß sie mit Maleinsäureanhydrid unter spontaner Erwärmung die erwartete Verbindung gab.



Das erhaltene Hexahydrophenanthrendicarbonsäureanhydrid hat den Smp. 196°.

Versuche zur Darstellung der Verbindung HC≡C·Mg·Hal.

Nach einer Angabe von J. Salkind und A. Rosenfeld[1]) setzt sich Acetylen bei genügend langer Einwirkung auf Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung nach der Gleichung:

[1]) B. 57, 1690, (1924).

$$C_6H_5\text{-Mg-Br} + HC \equiv CH \rightarrow C_6H_6 + HC \equiv C\text{-Mg-Br}$$

um. Das Acetylenmonomagnesiumbromid erscheint als ein geeignetes Mittel, die Acetylenylgruppe in Ketone unter Bildung von Acetylenylcarbinolen einzuführen.

Eine Nachprüfung der Versuche ergab, daß diese Reaktion keineswegs so glatt verläuft, als nach den Angaben dieser Autoren zu erwarten wäre.

Abgesehen davon, daß das Reaktionsprodukt, welches nach den Angaben von Salkind und Rosenfeld bei der Einwirkung von Acetophenon auf Acetylenmonomagnesiumbromid entstanden ist, andere Eigenschaften[1]) hat als diese beiden Forscher ihm zuschreiben, zeigte es sich auch, daß trotz der genaueren Versuchsbedingungen von V. Grignard, L. Lapayre und T. Faki[2]) der Umsatz zwischen Acetylen und Alkylmagnesiumhalogeniden von einer noch unbekannten Bedingung abhängt.

Die französischen Autoren geben an, daß eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid beim Behandeln mit Acetylen unter 0,5 at Überdruck und schwachem Erwärmen zu 62% im Sinne der obengenannten Gleichung umgesetzt ist, und daß eine ebenfalls ätherische Lösung von Acetylendimagnesiumbromid aus Äthylmagnesiumbromid und Acetylen unter 0,5 at Überdruck bei 45° innerhalb 50 Minuten durch Acetylen mit 70% Ausbeute in Acetylenmonomagnesiumbromid überführbar ist. Da wir nicht imstande waren, mit Acetylen unter diesem Druck zu arbeiten, variierten wir das französische Verfahren in verschiedener Weise:

Eine bei —80° hergestellte etwa 50%ige Lösung von Acetylen in Äther wurde bei dieser Temperatur mit einer ätherischen Äthylmagnesiumbromidlösung versetzt und die Reaktionsmischung im Verlauf einiger Stunden auf Zimmertemperatur gebracht, wobei die gasförmigen Bestandteile entweichen konnten. Die Grignardlösung lieferte daraus mit Acetophenon nur Methyl-äthyl-phenyl-carbinol, ein Zeichen, daß das Acetylen unter diesen

---

[1]) H. Rupe, L. Giesler, Helv. *11*, 656, (1928); H. Carothers, D. D. Coffman, Am. Soc. *54*, 4071, (1932).

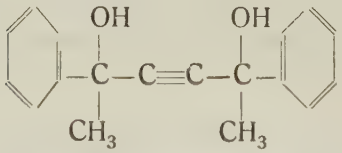
[2]) C. r. *187*, 517—20; C. 1928, II, 2233.

Bedingungen bereits entweicht, ehe es mit Äthylmagnesiumbromid in Reaktion tritt.

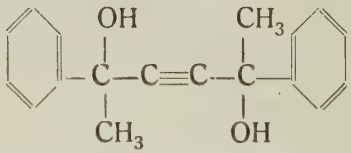
In einer weiteren Versuchsreihe wurde Äthylmagnesiumbromid mit Acetylen im Überschuß und unter Druck bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Reaktionsdauer umgesetzt. Wie festgestellt wurde, löst bei 0^0 ein Volumen Äther etwa acht Volumina Acetylen, die bei 0^0 gesättigte Löhung erreicht bei 20^0 etwa 600 mm Gesamtdruck; bei einer bei -10^0 gesättigten Ätherlösung steigt der Gesamtdruck beim Erwärmen auf 20^0 etwa auf 1000 mm.

Wenn eine bei -10^0 mit Acetylen gesättigte Ätherlösung mit einem Unterschuß von Äthylmagnesiumbromid versetzt wird, so tritt bei dieser Temperatur im Verlauf einer Stunde keine Reaktion ein, wie der Umsatz dieser Lösung mit Acetophenon zeigt.

Wird die Mischung von Acetylen und Grignardlösungen in einer Druckflasche auf Zimmertemperatur gebracht, so beginnt sich die Reaktionsmischung unter Abscheidung eines geblichen Öls zu trüben, das Öl erstarrt nach einigen Stunden zu derben Kristallen. Das Öl und die Kristalle bestehen aus dem Acetylendimagnesiumbromid, der Umsatz mit Acetophenon liefert das stereoisomere Gemisch der beiden schon bekannten[1]) Verbindungen:



meso-Verbindung



racem-Verbindung

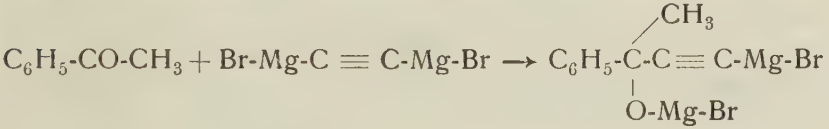
Wird das Keton zu der Acetylengrignardlösung bei Zimmertemperatur zugesetzt, bevor sich die Abscheidung des Öles bemerkbar macht, so bestehen die Reaktionsprodukte vorwiegend aus Methyl-äthyl-phenyl-carbinol und dem obengenannten stereoisomeren Gemisch des zweiseitig substituierten Acetylens, das gesuchte Acetylenylcarbinol entsteht hier nur in geringer Aus-

[1]) J. Salkind u. A. Rosenfeld, B. 57, 1690, (1924).

beute, und es ist gerade noch mit ammoniakalischer Silberlösung nachweisbar.

Die aus der Ätherlösung ausgefallenen Kristalle von Acetylendimagnesiumbromid bleiben auch bei stundenlangem Stehen unter Acetylendruck (Temp. bis 35° gesteigert) unverändert.

Einen Hinweis darauf, daß an diesem Reaktionsverlauf nicht das als Kupplungskomponente verwendete Acetophenon die Schuld trägt, gibt die Tatsache, daß mit Cyclohexanon als Kupplungskomponente unter verschiedenen Bedingungen bestenfalls nur 3% von dem gesuchten Acetylenylcyclohexanol entstehen. Die Hoffnung, daß das stets überwiegend gebildete Acetylendimagnesiumbromid mit einem Unterschuß an Acetophenon im Sinne der Gleichung:



reagieren würde, erfüllte sich nicht; als Reaktionsprodukt wurde neben unverändertem Acetophenon das obenerwähnte Gemisch der Acetylenglykole erhalten.

Ähnlich waren die Ergebnisse beim Arbeiten mit grignardiertem Brombenzol.

Alkylchloride und Jodide wurden nicht geprüft, da inzwischen die Umsetzung des Acetylens mit den Ketonenolaten zum Erfolg geführt hatte.

Wir sind der I. G. Farbenindustrie Werk Höchst, sowie dem Hiag-Verein Holzverkohlungsindustrie G.m.b.H. Frankfurt/Main für die Überlassung von Präparaten zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

Trimethyl-tetrahydro-indanon.

40 g 1-Methyl-cyclopenten-on-5 (durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure vom Pyridin befreit, mit Bicarbonat und Wasser sorgfältig gewaschen und frisch destilliert, Sdp.: 158°) wurden mit 20 g 2,3-Dimethylbutadien (anstatt 34 g) im Einschlußrohr, unter CO_2 15 Stunden auf 200° erhitzt. Bei der Destillation erhielt man 39 g Vorlauf und 8,5 g fast farbloses Öl vom Sdp. 129°—130°/12 mm. Ausbeute 19,5% der Theorie.

Analyse:

0,0480 g Substanz gaben 0,1421 g CO_2 und 0,4617 g H_2O.

	Ber.	Gef.
C	80,9%	80,74%
H	11,1%	10,76%

$C_{12}H_{18}O = 178$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Eine heiße Lösung von 1,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazinsulfat in Alkohol wurde mit 1,5 g des dargestellten Ketons versetzt. Der gelbe Niederschlag zeigte, nach dem Umkristallisieren aus 90%igem Eisessig, den Smp. 170°.

Analyse:

0,0526 g Substanz gaben 7,31 ccm N_2 bei 747 mm und 19°.

	Ber.	Gef.
N	15,65%	15,97%

α-Tetralon.

In einer Ente von 600 ccm wurden 300 g Tetralin unter Sauerstoff geschüttelt. Die Ente war auf 67° mittels einer Heizplatte erwärmt und aus 40 cm Entfernung mit Quarzlampe bestrahlt. Im Verlauf von 16 Stunden wurden 7,2 Liter Sauerstoff aufgenommen.

Die Reaktionslösung wurde dann mit 150 ccm Äther verdünnt, auf 5° abgekühlt und mit der auf 5° gekühlten Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser geschüttelt. Nach einigen Sekunden schied sich das Natriumsalz des Peroxyds ab; die Temperatur stieg dabei auf 13°.

Das Natriumsalz wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen. Im Filtrat wurde die dunkelbraune, wässrige Schicht abgetrennt, zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Das Natriumsalz wurde in der wässrigen Schicht suspendiert und erwärmt. Bei 50° war alles gelöst, bei 65°—67° setzte spontane Temperatursteigerung ein, welche durch ein Bad gemäßigt wurde und das Tetralon schied sich als braunes Öl ab. Die Reaktionslösung wurde kurz auf 100° erwärmt, nach dem Abkühlen ausgeäthert, die Ätherlösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Die eingeengte dunkelbraune Ätherlösung gab bei der Destillation bei 14 mm nach einem Vorlauf, als Hauptfraktion, 32,7 g wasserhelles α-Tetralon vom Siedepunkt 133°/14 mm. Ausbeute, auf verbrauchten Sauerstoff bezogen, beträgt 73% der Theorie.

Wird die Ausfällung des Peroxyd-Natriumsalzes bei Zimmertemperatur vorgenommen, so fällt es in schlecht filtrierbarer Form aus. Am besten erhält man es, wenn man die eisgekühlten Lösungen in einer Pulverflasche unter kräftigem Schütteln mischt, und in dem Moment das Schütteln unterbricht, wo die Kristallisation einsetzt. Die Ausfällung wird durch 10 Minuten langes Stehen im Kältebad vervollständigt. Das Natriumsalz ist dann leicht zu filtrieren und auszuwaschen.

1-Äthyl-tetral-ol-1.

Eine Lösung von 45 g Äthylbromid in 120 ccm abs. Äther wurde mit 9,6 g Magnesiumspänen in bekannter Weise grignardiert und danach zwei Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit einer Lösung von 30 g α-Tetralon in 60 ccm abs. Äther langsam, unter Umschütteln umgesetzt und noch weitere zwei Stunden zur Vervollständigung der Reaktion am Rückfluß gekocht, wobei aus der Lösung grauweiße Kristalle sich ausschieden. Nach dem Abkühlen wurde

mit Eis zersetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert, die Ätherschicht mit Bicarbonat und Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das nach dem Einengen im Vakuum zurückgebliebene, gelbe Öl ging unter geringer Wasserabspaltung bei 12 mm zwischen 134°—136°, als ein fast farbloses Öl über. Man erhielt 20 g, d. i. 55% der Theorie.

Analyse:

0,0462 g Substanz gaben 0,1396 g CO_2 und 0,0359 g H_2O.

	Ber.	Gef.
C	81,8%	82,41%
H	9,1%	8,69%

$C_{12}H_{16}O = 176$.

Das, vom theoretischen Wert ziemlich abweichende Analysenresultat ist auf den Gehalt an Äthyldihydronaphthalin zurückzuführen.

α-⟨Tetral-ol-1⟩-propionsäureester.

20 g α-Tetralon wurden mit 100 ccm trockenem Benzol, 28 g α-Brompropionsäureester und 10 g von Oxydschicht befreiten, entfetteten Zinkspänen zum Sieden erwärmt. Es ist manchmal nötig, die Reaktion durch Zusatz von etwas NaJ in Gang zu bringen.

Als das Zink in Lösung gegangen war, wurde das Gemisch nach dem Erkalten mit 120 ccm verd. Schwefelsäure zersetzt, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es blieben 24,5 g rotes Öl zurück, das durch Destillation im Hochvakuum gereinigt wurde. Man erhielt 21 g farbloses Destillat vom Siedepunkt 126°—128°/0,65 mm. Ausbeute: 62% der Theorie.

Analyse:

Substanz: 0,0423 g; CO_2: 0,1122 g; H_2O: 0,0292 g.

	Ber.	Gef.
C	72,6%	72,34%
H	8,0%	7,72%

$C_{15}H_{20}O_3 = 248$.

α- 3,4-Dihydronaphthyl-1)-propionsäureester.

16 g α-(Tetral-ol-1)-propionsäureester wurden in 50 ccm abs. Benzol gelöst und mit 20 g Phosphorpentoxyd versetzt, wobei sich die Mischung erwärmte. Es wurde dann zwei Stunden auf Wasserbad erhitzt und 12 Stunden stehen gelassen. Die vom Phosphorpentoxyd abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingeengt und destilliert. Es gingen 12 g Ester, als ein gelbliches Öl, bei 163° und 13 mm über. Ausbeute: 81% der Theorie.

Analyse:

Substanz: 0,0536 g; CO_2: 0,1544 g; H_2O: 0,0362 g.

	Ber.	Gef.
C	78,3%	78,57%
H	7,8%	7,55%

Zur Verseifung des obigen Esters wurde eine alkoholische Lösung desselben mit 40%iger Kalilauge 24 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther gewaschen und die freie Säure mit verd. HCl ausgefällt. Aus Ligroin umkristallisiert zeigte sie den Smp. 113,5°.

Analyse:

Substanz: 0,0381 g; CO_2: 0,1078 g; H_2O: 0,0227 g.

	Ber.	Gef.
C	77,2%	77,17%
H	6,9%	6,66%

1-Acetylenyl-cyclohexan-ol-1.

Eine Suspension von 10 g gepulvertem Natriumamid in 200 ccm abs. Äther wurde bei 0° mit Acetylen gesättigt, dann mit 20 g Cyclohexanon im Verlauf von 10 Minuten versetzt und noch 13 Stunden unter Rühren bei 0° mit Acetylen behandelt. (Langsames Durchleiten). Nach zwei Stunden machte sich das Auftreten von Ammoniakgeruch bemerkbar.

Die Acetylenabsorption war zu Anfang lebhaft, dann träge. Es wurde dann vorsichtig Wasser zugegeben, mit 25 ccm Eis-

essig angesäuert, die Ätherschicht mit Bicarbonat gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Es hinterblieben 24 g gelbes Öl. Die Destillation gab bei 15 mm zwischen 72,5° und 73° 19,3 g farbloses Öl, das in farblosen, langen Nadeln vom Smp. 29° erstarrte. Ausbeute 77% der Theorie. Die Verbindung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen weißen, mit ammoniakalischer Cuprolösung einen rotbraunen Niederschlag.

3-Phenyl-butin-ol-3.

I. 11 g gepulvertes Natriumamid wurden in einer, mit Acetylen gefüllten Schüttelente mit der Lösung von 24 g Acetophenon in 150 ccm Dioxan versetzt. Unter Gelbfärbung und Ammoniakentwicklung löste sich das Natriumamid teilweise auf. Nach Verlauf einer Stunde hörte die Gasentwicklung auf. Man leitete dann 53 Stunden auf der Schüttelmaschine Acetylen ein. Dann wurde der Inhalt, ohne auf das ungelöst gebliebene Natriumamid Rücksicht zu nehmen, mit 400 ccm Wasser vorsichtig verdünnt, mit verd. Essigsäure angesäuert, mit Äther extrahiert, die Ätherschicht mit Bicarbonat gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde fraktioniert.

Man erhielt nur 1,8 g unverändertes Acetophenon. Die Hauptmenge ging bei einem Druck von 13 mm zwischen 103° und 105° über. Das Destillat, ein farbloses Öl, kristallisierte beim Abkühlen und Reiben aus. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man 17 g Carbinol in reinem Zustand vom Smp. 50°—51°. Ausbeute: 58% der Theorie. Das erhaltene Carbinol gibt eine Silber- und Cuproverbindung.

II. a) Natriumacetylenid:

10 g feingeschnittenes Natrium werden in ca. 100 ccm flüssigem Ammoniak bei —80° aufgelöst; nach 3 Stunden wird in die tiefblaue Lösung Acetylen eingeleitet, bis Entfärbung eintritt. Man nimmt das Gefäß aus dem CO_2-Kältegemisch und läßt es mit einem vorgeschalteten Ätznatronrohr bei Zimmertemperatur stehen, bis das Ammoniak größtenteils abgedampft ist; dann

wird es in ein Bad von 50° gestellt und die Spuren von Ammoniak gänzlich weggedampft.

Das ausgeschiedene Natriumacetylenid wird dann schnell staubfein pulverisiert und im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

b) In einer mit Stickstoff gefüllten Schüttelente wurden 6 g Natriumacetylenid mit der Lösung von 12 g Acetophenon in 60 ccm Dioxan versetzt. Unter Gasentwicklung bildete sich eine gelbe Lösung. Ein Teil des Natriumacetylenids war nach zwei Stunden noch ungelöst. Dann wurde 36 Stunden unter Acetylen geschüttelt.

Die zuletzt orange gefärbte, getrübte Flüssigkeit wurde in 150 ccm Wasser gegeben und mit Eisessig angesäuert. Nach dem Ausäthern wurde mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum eingeengt.

Die Destillation ergab 11 g farbloses Öl vom Sdp. 104°—105° bei 14 mm, das beim Animpfen auskristallisierte.

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man 9 g schneeweiße Kristalle vom Smp. 50°. Ausbeute: 61% der Theorie.

1-Acetylenyl-tetralol-1.

Eine Lösung von 25 g α-Tetralon in 150 ccm Dioxan wurde in einer Stahlbombe bei Zimmertemperatur mit Acetylen gesättigt, mit 12 g Natriumacetylenid versetzt, verschlossen und 40 Stunden bei etwa 50° geschüttelt. Nach dem Öffnen war kein nennenswerter Druck in der Bombe vorhanden.

Die Bombe wurde in die Lösung von 20 ccm Eisessig in 400 ccm Wasser entleert, dabei schied sich ein hellbraunes Öl ab. Dieses wurde dreimal mit je 50 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt, abgetrennt, die Methylenchloridschicht mit $CaCl_2$ getrocknet. Die bis 100° bei 15 mm eingeengte Lösung ergab bei der Destillation 24,2 leicht gelblich gefärbtes Öl vom Sdp. 136°—150°/12 mm, das aus einem Gemisch von 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 und α-Tetralon bestand.

Zur Reinigung des Carbinols wurden 13 g frisch destilliertes Phenylhydrazin in 30 ccm 35%iger Essigsäure gelöst und

zu der abgekühlten Lösung wurde das obige Destillat (24,2 g) gegeben.

Das Öl löste sich erst auf, nach wenigen Sekunden fiel das Phenylhydrazon als gelbes Öl aus. Nach Zusatz von Äther bildeten sich zwei Schichten, die untere Schicht besteht aus der wässrigen Lösung von Phenylhydrazinacetat.

Die Ätherlösung wurde mit Wasser, dann mit verd. Essigsäure und schließlich mit Bicarbonatlösung gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet.

Die eingeengte braune Ätherlösung gab bei der Destillation 15,1 g gelbes Öl vom Sdp. 102^0—104^0 bei 0,2 mm. Die Ausbeute betrug 51% der Theorie.

Analyse:

Substanz: 0,0639 g; CO_2: 0,1956 g; H_2O: 0,0380 g.

	Ber.	Gef.
C	83,7%	83,48%
H	6,9%	6,65%

$C_{12}H_{12}O = 172$.

3-Phenyl-buten-ol-3.

a) Verkupfertes Zink:

In eine Lösung von 16 g Kupfersulfat in 250 ccm Wasser trägt man auf einmal 20 g Zinkstaub unter Umschwenken ein. Man dekantiert viermal mit Wasser, saugt scharf ab, aber nicht bis zur Trockne, wäscht sorgfältig nach und verwendet es feucht für die Reduktion.

b) Eine Lösung von 10 g 3-Phenyl-butin-ol-3 in 100 ccm 80%igem Alkohol wurde mit dem obigen verkupferten Zinkstaub versetzt und am Rückfluß zum Sieden erhitzt. (Badtemperatur 80^0—85^0). Nach drei Stunden war schon die Silberreaktion schwach, nach acht Stunden praktisch alles reduziert.

Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung abgegossen, der Schlamm viermal mit je 50 ccm Äther ausgekocht und auf dem Filter abermals mit 50 ccm siedendem Äther gewaschen.

Das Filtrat wurde darauf mit 250 ccm Wasser geschüttelt, die wässrige Schicht abgelassen, die Ätherschicht mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösung im Vakuum eingeengt. Man erhielt bei der Destillation 5,8 g (d. i. 57% der Theorie) farbloses Öl vom Sdp. 98^0—101^0/12 mm, das mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag mehr gibt.

Analyse:

Substanz: 0,0577 g; CO_2: 0,1720 g; H_2O: 0,0429 g.

	Ber.	Gef.
C	81,0%	81,30%
H	8,1%	8,32%

$C_{10}H_{12}O = 148$.

1-Vinyl-tetral-ol-1.

Eine Lösung von 15 g 1-Acetylenyl-tetral-ol-1 in 150 ccm 80%igem Alkohol wurde mit 30 g verkupfertem Zinkstaub sieben Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Silberreaktion zeigte, daß die Reduktion beendet ist.

Die erkaltete, klare Lösung wurde abgegossen, der Schlamm dreimal mit je 50 ccm Äther ausgekocht, abfiltriert und mit 50 ccm siedendem Äther nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit 350 ccm Wasser verdünnt, die Ätherschicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, und die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der gelbe Rückstand ging bei der Destillation bei 0,1 mm zwischen 93^0 und 95^0 als farbloses Öl über. Man erhielt 12 g, 79% der Theorie.

Analyse:

Substanz: 0,0523 g; CO_2: 0,1581 g; H_2O: 0,0376 g.

	Ber.	Gef.
C	82,7%	82,44%
H	8,0%	8,04%

$C_{12}H_{14}O = 174$.

1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin.

In eine Suspension von 10 g Phosphorpentoxyd in 100 ccm abs. Äther wurde unter Umschütteln eine Lösung von 5 g 1-Vi-

nyl-tetral-ol-1, 0,1 g Hydrochinon und 0,1 g Pyrogallol in 50 ccm abs. Äther portionsweise zugegeben. Die Lösung blieb wasserhell und erwärmte sich nicht.

Nach dem viertelstündigen Schütteln ballte sich das Phosphorpentoxyd zusammen, worauf man noch 5 g Phosphorpentoxyd zusetzte und weiterschüttelte. Nach 45 Minuten wurde die klare Lösung abfiltriert, das Phosphorpentoxyd mit abs. Äther gewaschen, und die Lösung im Vakuum bei 10^0—15^0 eingeengt. Der blaßgelbe Rückstand ergab bei der Destillation 2,6 g wasserhelles, bewegliches Öl vom Sdp. 62^0—63^0/0,1 mm. Die Ausbeute betrug 57% der Theorie.

Analyse:

Substanz: 0,0558 g; CO_2: 0,1882 g; H_2O: 0,0393 g.

	Ber.	Gef.
C	92,3%	91,99%
H	7,7%	7,88%

$C_{12}H_{12} = 156$.

Hexahydrophenanthrendicarbonsäureanhydrid.

0,75 g 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin wurden mit 0,45 g Maleinsäureanhydrid (anstatt 0,47 g) bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einer Minute erwärmte sich das Gemisch und verwandelte sich in einen Kristallkuchen. Das Ganze wurde in 3 ccm abs. Benzol gelöst und 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte das Additionsprodukt in Form von weißen Blättchen vom Smp. 196^0. Man erhielt 0,55 g, 47% der Theorie.

Analyse:

Substanz: 0,0431 g; CO_2: 0,1170 g; H_2O: 0,0207 g.

	Ber.	Gef.
C	75,6%	75,42%
H	5,5%	5,38%

$C_{16}H_{14}O_3 = 254$.

Lebenslauf.

Ich, Cemil Tahsin-Dikmen, wurde geboren am 22. Juni 1909 zu Damaskus als Sohn des verstorbenen Arztes Hasan Tahsin und seiner Ehefrau Nuriye geb. Tayyip. Nach dem Besuch der Volksschule in Üsküdar trat ich in „Istanbul erkek lisesi" ein, wovon ich im Juli 1929 mit dem Zeugnis der Reife entlassen wurde.

Am 28. Dezember 1929 kam ich nach Deutschland und besuchte das „Deutsche Institut für Ausländer" an der Universität Berlin, um die deutsche Sprache zu lernen.

Im Wintersemester 1930/31 immatrikulierte ich mich an der hiesigen Universität für das Studium der Chemie, wo ich am 1. März 1933 das erste Verbandsexamen, am 23. Oktober 1934 das zweite Verbandsexamen ablegte.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 24. Oktober 1934 bis 1. Oktober 1936 ausgeführt.